

УДК 66.097.3

Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробног Н.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ  
ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ АММИАЧНЫМИ РАСТВОРАМИ**

Потенциальным источником вторичного сырья, содержащего тяжелые металлы, являются отработанные никель-молибденовые катализаторы гидросероочистки нефти. Особенностью этих катализаторов является присутствие в них кроме основных компонентов: никеля и молибдена, металлов, которые содержатся в нефти и в процессе работы накапливаются в катализаторе. Высокое содержание ванадия в нефти приводит к накоплению его в катализаторе в количествах превышающих 10 % мас. Таким образом, отработанный никель-молибденовый катализатор является многокомпонентной системой, требующей комплексной переработки для получения чистых соединений основных компонентов катализатора. Переработка такого вторичного сырья позволит не только уменьшить экологический ущерб, но и вернуть ценные компоненты в производственный цикл.

В задачу настоящей работы входит разработка комплексной технологии переработки отработанного никель-молибденового катализатора гидросероочистки, содержащего ванадий. Для исследований использовались отработанные катализаторы марки GR-25P. По данным различных анализов катализатор содержит, % (масс.): 7 Ni, 5-10 Mo, 10-15 V, 20 углеводородов, 20 серы. Также был изучен фазовый состав отработанного катализатора и предложены условия проведения окислительного обжига катализатора с целью перевода плохо растворимых сульфидных соединений компонентов катализатора в относительно легко растворимые – оксидные [1]. Рентгенографический анализ показал, что основу обожженного катализатора составляет глинозем ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), оксиды ванадия (V) и молибдена (VI), а также молибдат никеля [2].

Проведенный обзор литературы показал, что существующие методы извлечения ванадия, молибдена и никеля из промышленных отходов, предполагают извлечение только одного или двух компонентов [3], в то время как большинство отработанных катализаторов содержат, как правило, соединения всех трех металлов одновременно с непостоянной концентрацией каждого из них.

Известные в мировой практике способы извлечения соединений ванадия, молибдена и никеля основаны на их растворении кислотами и щелочами в основном в окислительной среде, поскольку именно соединения высшей валентности обладают наибольшей растворимостью в водных растворах. Очень часто окисление проводится твердыми окислителями или газами еще до стадии выщелачивания. Осаждение из растворов проводят либо реагентными методами в виде труднорастворимых солей или с помощью выпаривания.

Таким образом, сложность при разработке технологии утилизации отработанных катализаторов заключается не в создании абсолютно новой технологической схемы, а в подборе растворителей, режимов и аппаратов, которые позволят максимально полно перевести в растворы твердые компоненты и выделить их из растворов в наиболее чистом виде.

Особенностью данной химической системы является то, что соединения ванадия являются наименее растворимыми как в кислых, так и в щелочных средах, поэтому растворы после выщелачивания будут содержать не только соединения ванадия, но

также соединения молибдена и никеля. При этом выщелачивание соединений молибдена или никеля нейтральными растворами невозможно вследствие плохой растворимости оксидов в таких средах [4].

Использование кислых растворов позволяет извлечь все три компонента одновременно, однако значительно усложняет задачу отдельного получения чистых веществ. В случае реагентного осаждения получают осадки, содержащие все три элемента за счет процесса соосаждения, а использование методов физического концентрирования (охлаждение, выпаривание) энергетически невыгодно и не позволяет достичь высоких степеней осаждения. Кроме того, анионы кислоты не позволяют получить чистые продукты без дополнительной перекристаллизации.

Именно поэтому наибольшее распространение получили способы перевода соединений ванадия и молибдена в растворимое состояние с использованием щелочных растворов. При предварительном окислительном обжиге, выщелачивание с помощью щелочных растворов гидроксидов натрия и калия позволяет перевести в раствор до 98% ценных компонентов. Однако и эти методы имеют недостаток – получаемые ванадаты и молибдаты натрия или калия трудно без дополнительной химической обработки перевести в оксиды ванадия и молибдена, имеющие максимальный спрос на рынке.

Водный раствор аммиака, обладая щелочными свойствами также способен переводить соединения переходных металлов в раствор. При этом, он не содержит солей щелочных металлов и анионов минеральных кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Аммиак не вносит дополнительных ионов в растворы, в которых сразу образуются легко осаждаемые товарные соединения молибдена и ванадия. Они легко могут быть переведены в оксиды, а образующийся при их разложении аммиак возвращен в технологический цикл.

Предварительное изучение свойств соединений ванадия, молибдена и никеля показало, что наименее изученными являются растворы, содержащие ванадий. Растворимость соединений молибдена в щелочных аммиачных растворах достигает 150-250 г/л в зависимости от температуры и pH среды, поэтому их выщелачивание будет протекать с гораздо большей скоростью и полнотой чем соединений ванадия [5]. Образование аммиакатов никеля, обладающих высокой устойчивостью в водных растворах аммиака, также будет способствовать переходу данного элемента в раствор [6]. Проведенный литературный анализ показал, что с увеличением температуры и концентрации аммиака в растворах, растворимость соединений ванадия возрастает, в то время как в нейтральных средах растворимость не превышает 5,1 г/л [7]. В табл. 1 приведена растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  при 25<sup>0</sup>С в аммонизированных растворах с различной концентрацией аммиака.

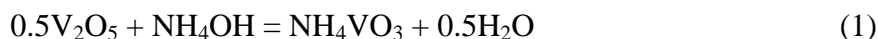
Таблица 1 – Растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  в растворах, насыщенных аммиаком

Концентрация $\text{NH}_3$ в растворе, %	Растворимость $\text{V}_2\text{O}_5$ , г/л			
	$\text{NH}_4\text{OH}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{OH}+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
1	8,5	1,1	5,0	2,8
1,8	11,8	1,3	5,0	2,4
2,8	13,2	1,5	5,1	2,3
3,5	13,9	1,6	5,3	2,2

Как видно из табл. 1 максимальное значение растворимости достигается для водных аммиачных растворов, а использование аммонизированных растворов с наличием анионов минеральных кислот снижает растворимость соединений ванадия.

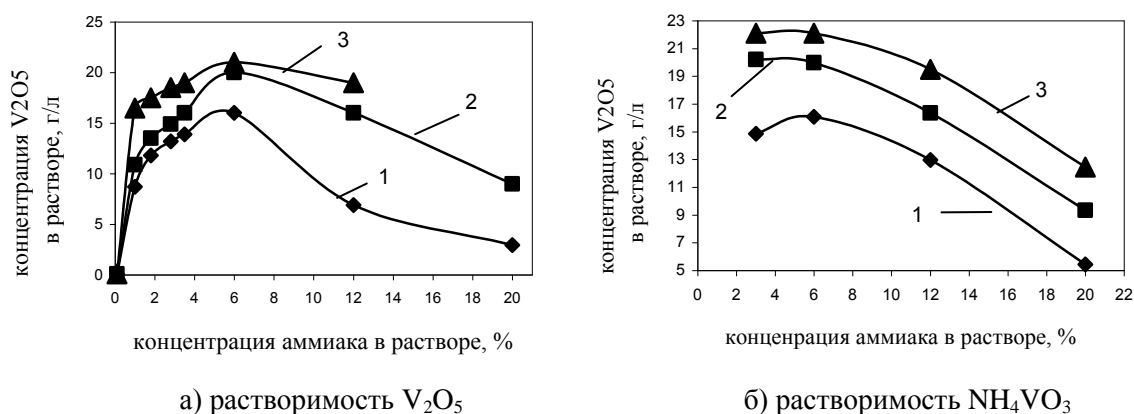
Растворимость оксида ванадия (V) изучалась в водных растворах с низкой концентрацией аммиака (до 3,5 %), при которой содержание ванадия (в пересчете на  $V_2O_5$ ) составляет 13,9 г/л. Поскольку данных по растворимости соединений ванадия для более концентрированных растворов аммиака в литературе обнаружить не удалось, нами были проведены экспериментальные исследования по изучению растворимости соединений ванадия в растворах с концентрацией аммиака 3-24 %. Температуру процессов меняли от 25 до 60 °С.

Как видно из рис. 1 (а) растворимость оксида ванадия (V) возрастает с повышением температуры и достигает максимума в 6 % водном растворе аммиака при 60 °С. Следует отметить, что при растворении оксида ванадия (V) происходит образование белого налета на поверхности частиц, что вероятней всего связано с образованием метаванадата аммония по реакции (1) как наиболее термодинамически устойчивого вещества при данных pH и ОВП [8]



Зависимость растворимости  $NH_4VO_3$  в водных растворах аммиака концентрацией от 3 до 25 % при различных температурах (рис. 1, б), указывает на то, что, как и для оксида ванадия (V) с увеличением концентрации аммиака до 6 % растворимость метаванадата аммония увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации аммиака в водном растворе растворимость начинает уменьшаться.

Следует отметить, что при расположении точек в логарифмических координатах зависимости можно аппроксимировать двумя прямыми (точка перехода при 6 %), что указывает на различный механизм процесса растворения. При концентрациях до 6 % основной вклад в увеличение растворимости вносит увеличение pH раствора, после чего pH раствора практически не изменяется, в то время как концентрация ионов аммония увеличивается более чем в 3 раза.



1 – при 25°C, 2 – при 40°C, 3 – при 60°C

Рисунок 1 – Зависимость растворимости  $V_2O_5$  и  $NH_4VO_3$  от концентрации водного раствора аммиака и температуры

Более высокая концентрация метаванадата аммония (до 23 г/л на  $V_2O_5$ ) в водных растворах аммиака вероятней всего связана с кинетическим фактором – скорость растворения оксида ванадия (V) значительно меньше, так как процесс растворения проходит через стадию образования метаванадата аммония. Учет этих двух факторов дает практически совпадающие зависимости растворимости от концентрации аммиака и температуры.

Таким образом, исследование растворимости показало, что независимо от исходного сырья, равновесная растворимость обоих продуктов в пересчете на ванадий практически не различается и составляет максимально в водных растворах аммиака ~ 10 г V/л. Растворимость соединений ванадия с увеличением концентрации аммиака в растворе проходит через максимум в значении 6 %, однако при взаимодействии аммиачных растворов с оксидом ванадия (V) концентрация аммиака снижается вследствие образования ванадата аммония, поэтому конечная концентрация аммиака уменьшается, и растворимость соединений ванадия будет снижаться.

На основании полученных данных нами предложен технологический процесс, основанный на том, что водный раствор аммиака, не содержащий ионов ванадия, проходит через слой сырья, насыщается соединениями ванадия и попадает в сборник отработанного раствора. Водный раствор аммиака образуется за счет конденсации паров, которые образуются при кипении отработанного раствора. Концентрацию аммиака в отработанном растворе поддерживают такой, чтобы его кипение образовывало насыщенные пары с необходимым парциальным давлением аммиака.

Таким образом, выщелачивание проводится ненасыщенными соединениями ванадия и насыщенным  $NH_4^+$  раствором. В результате этого степень извлечения теоретически может быть достигнута 100 % за счет того, что твердая фаза всегда реагирует с новой порцией раствора. Одновременно происходит процесс разделения и концентрации соединений ванадия в растворе. Все это позволяет увеличить реальную степень извлечения соединений ванадия и экономичность технологии.

Использование растворов аммиака высокой концентрации позволяет свести к минимуму расход энергии на процесс кипения. Так как растворы кипят при температурах от 40 до 90 °С в зависимости от концентрации аммиака, то подбором концентрации аммиака в водном растворе можно регулировать температуру кипения раствора и производительность установки. Температуру растворов подбирают таким образом, чтобы обеспечить кипение и конденсацию водных растворов аммиака с заданной скоростью и концентрацией.

Основываясь на полученных нами данных, которые показывают, что максимальная растворимость соединений ванадия достигается в 6 % водном растворе аммиака, а при более высоких концентрациях растворимость падает в 3-5 раз, следует, что процесс необходимо проводить при такой концентрации аммиака в отработанном растворе, чтобы обеспечить конденсацию паров аммиачных растворов над слоем катализатора равной 6 %. При этом отработанный раствор может использоваться для выщелачивания нескольких порций катализатора до получения в растворе достаточной для осаждения метаванадата аммония концентрации ванадия.

Полученные зависимости позволяют на основе использования аммиачных растворов создать технологию переработки дезактивированных Ni-Mo катализаторов содержащих ванадий, с минимальным количеством аппаратов и сточных вод, которая предполагает следующие стадии: окислительный обжиг катализатора с целью перевода труднорастворимых сульфидных соединений компонентов катализатора в растворимые – оксидные; выщелачивание соединений ванадия и молибдена водными аммиачными

растворами; осаждение метаванадата аммония и молибдата аммония и регенерация отработанных растворов.

Таким образом, используя водные растворы аммиака возможно создание новой безотходной технологии извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов, которая позволяет за один цикл получить метаванадат аммония, не требующего дальнейшей перекристаллизации.

#### Литература

1. Козуб П.А., Гринь Г.И., Дробоног Н.Н. Термическая обработка отработанных Ni-Mo катализаторов // Восточно-европейский журнал передовых технологий – Харьков, 2005, № 3/2 (15). С.110-114.
2. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Изучение процесса удаления органических веществ из отработанных Ni-Mo катализаторов // Вестник НТУ “ХПИ”, 2003. Вып.11. Т.1. С. 45-48.
3. Михнев А.Д., Пашков Г.Л. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // Цветные металлы, 2000, № 11-12, С.90-93.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. К.А. Большакова. – М: Высшая школа. 1976. – 320 с.
5. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия. 1970.– 440 с.
6. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Извлечение никеля из аммиачных растворов // Химическая технология, 2003, № 3, С.26-29.
7. Жуковский Т.Ф. Исследование и разработка технологий получения ванадиевой продукции из зольных остатков ТЭЦ и ГРЭС: Дис...канд. техн. наук. – Харьков, 1996. – 150 с.
8. M. Pourbaix. Atlas d'equilibres electrochimique.–Paris: 1963.

УДК 66.097.3

Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробоног Н.М.

#### **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ВАНАДІУ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ АМІАЧНИМИ РОЗЧИНАМИ**

Вивчено розчинність  $V_2O_5$  та  $NH_4VO_3$  у водних розчинах аміаку в залежності від температури та концентрації аміаку. Отримано показники процесу розчинення і рівноважні концентрації ванадію у водних розчинах аміаку. Запропоновано умови проведення процесу вилучення сполук ванадію з відпрацьованих катализаторів. Запропоновано технологічну схему процесу утилізації відпрацьованих катализаторів з використанням аміачних розчинів.